

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Tsuga et al.

Serial No.: 10/072,073

Filed: 02/08/02

For:

METHOD FOR REMOVING PARTICLES ON SEMICONDUCTOR
WAFERS



Art Unit: 1746

Examiner: TBD

Docket No.: TI-31619

1746

5
BH
8/14/02

TRANSMITTAL LETTER ACCOMPANYING CERTIFIED COPY OF
RECEIVED PRIORITY APPLICATION UNDER 35 U.S.C. §119

AUG 7 2002

TC 1700

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

MAILING CERTIFICATE UNDER 37 C.F.R. §1.8(a)
I hereby certify that the above correspondence is being deposited with
the U.S. Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed
to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

7-18-02

Date

Marianna Smith
Marianna Smith

Dear Sir:

Submitted herewith is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2001-032017,
filed on 08 February 2001, in the Japanese Patent Office and from which priority under 35 U.S.C.
§119 is claimed for the above-identified application.

Respectfully submitted,

Jacqueline J. Garner
Attorney for Applicants
Reg. No. 36,144

Texas Instruments Incorporated
P.O. Box 655474, MS 3999
Dallas, TX 75265
Phone: (214) 532-9348
Fax: (972) 917-4418

RECEIVED
JUL 30 2002
TECHNOLOGY CENTER 1700



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-032017

[ST.10/C]:

[JP2001-032017]

出 願 人

Applicant(s):

日本テキサス・インスツルメンツ株式会社

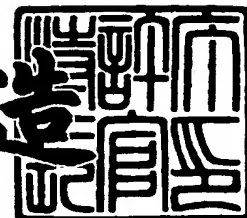
RECEIVED
JUL 30 2002
TECHNOLOGY CENTER 1700

RECEIVED
AUG 7 2002
TC 1700

2002年 5月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3037765

【書類名】 特許願

【整理番号】 10233

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B08B 3/12

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県稲敷郡美浦村木原 2 3 5 0 日本テキサス・イン
スツルメンツ株式会社内

 【氏名】 都賀 智仁

【発明者】

 【住所又は居所】 大分県速見郡日出町大字川崎字高尾 4 2 6 0 日本テキ
サス・インスツルメンツ株式会社内

 【氏名】 富部 実

【発明者】

 【住所又は居所】 大分県速見郡日出町大字川崎字高尾 4 2 6 0 日本テキ
サス・インスツルメンツ株式会社内

 【氏名】 中山 一孝

【特許出願人】

 【識別番号】 390020248

 【氏名又は名称】 日本テキサス・インスツルメンツ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100098039

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 遠藤 恭

 【電話番号】 0422-23-6731

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 042789

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体ウェハ上の粒子を除去する方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体ウェハ表面に付着した粒子を除去するための方法であって、

洗浄液が供給される洗浄液槽内に半導体ウェハを浸漬する工程と、

上記洗浄液内への上記半導体ウェハの浸漬の時点から所定の時間が経過した後
に上記洗浄液内に超音波の供給する工程と、

を有する半導体ウェハ上の粒子を除去する方法。

【請求項 2】 上記所定の時間が 2 0 秒以上である請求項 1 に記載の半導体
ウェハ上の粒子を除去する方法。

【請求項 3】 上記所定の時間が上記洗浄液槽内の洗浄液の置換率が 0. 4
以上となる時間である請求項 1 に記載の半導体ウェハ上の粒子を除去する方法。

【請求項 4】 上記超音波の供給時間が 4 0 0 秒以上である請求項 2 に記載
の半導体ウェハ上の粒子を除去する方法。

【請求項 5】 上記半導体ウェハの洗浄時間が 6 0 0 秒以上である請求項 4
に記載の半導体ウェハ上の粒子を除去する方法。

【請求項 6】 上記洗浄液が超純水である請求項 1、 2、 3、 4 又は 5 に記
載の半導体ウェハ上の粒子を除去する方法。

【請求項 7】 上記洗浄液が水素添加超純水である請求項 1、 2、 3、 4 又
は 5 に記載の半導体ウェハ上の粒子を除去する方法。

【請求項 8】 上記水素添加超純水における水素の濃度が 0. 3 ~ 1. 6 p
p m の範囲である請求項 7 に記載の半導体ウェハ上の粒子を除去する方法。

【請求項 9】 上記超音波を利用した半導体ウェハの洗浄工程がフッ化水素
を主成分とする洗浄液による上記半導体ウェハの洗浄工程の後に実施される請求
項 1、 2、 3、 4、 5、 6、 7 又は 8 に記載の半導体ウェハ上の粒子を除去する
方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウェハの洗浄方法に関し、特に半導体ウェハ表面に付着した粒子を除去するための方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化・高密度化の要求に伴って、半導体ウェハ表面の微細な異物に対する清浄度の要求が、一層厳しいものとなって来ている。従って、半導体チップの製造歩留まりを向上させるためには、半導体ウェハの洗浄によって、異物を効果的に除去する必要がある。

【0003】半導体ウェハの洗浄は、多種類の不純物、例えば、金属不純物、有機不純物、またはシリコンなどからなる微細粒子を、半導体ウェハ表面から除去するための複数のプロセスを含む。洗浄プロセスでは、各種の洗浄液が環流する複数の洗浄液槽で、順次半導体ウェハを洗浄する。複数枚の半導体ウェハが、任意のトレイに保持されて搬送され、予め決められた洗浄時間だけ洗浄液槽内に置かれる。以下に、現在実施されている代表的な洗浄プロセスの工程を示す。

【0004】

(1) 主として半導体ウェハ表面の微細粒子を除去する目的で、SC-1 (アンモニア・過酸化水素水溶液: $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) の洗浄液槽に半導体ウェハを搬入し、およそ10分間洗浄を行なう。

(2) 次いで、SC-1を半導体ウェハ表面上から洗い流すために、超純水による洗浄液槽に上記半導体ウェハを搬入し、およそ10分間リンスを行なう。

(3) 次いで、主として半導体ウェハ表面の金属不純物や有機不純物を除去する目的で、SC-2 ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) の洗浄液槽に半導体ウェハを搬入し、およそ10分間洗浄を行なう。

(4) 次いで、SC-2を半導体ウェハ表面上から洗い流すために、超純水による洗浄液槽に上記半導体ウェハを搬入し、およそ10分間リンスを行なう。

(5) 次いで、主として半導体ウェハ表面のシリコン酸化膜(自然酸化膜)を除去する目的で、フッ化水素混合液(希HF、FPM ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) 洗浄溶液など)の洗浄液槽に上記半導体ウェハを搬入し、1~5分間洗浄を行なう。

(6) 最終工程として、HF(フッ化水素)混合液を洗い流すために、超純水による洗浄液槽に上記半導体ウェハを搬入し、およそ10分間リンスを行なう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の代表的な洗浄プロセスにおいては、微細粒子が十分に除去されないという問題がある。これは、上記第5工程において半導体ウェハ表面から剥離されたシリコン酸化膜からなる微細粒子が、ペアシリコン表面上に付着し、これを後の第6ステップで洗い流すことができないためである。すなわち、酸性のHF混合液中では、シリコンウェハ表面と主な微細粒子表面の電位は異極となり、お互いに引き合う性質にあるため、超純水によるリンスのみではこれを分離することができない。

【0006】このような問題に対処するために、従来の洗浄プロセスにおいては、前記第6の工程で用いる洗浄液槽に超音波振動子を配置し、該液槽内の超純水又は水素添加超純水（0.3～1.6ppmの水素を添加した超純水）に、超音波を一定時間照射しつつリンスを行なう方法が採られている。しかしながら、このような対策にも拘わらず、依然十分な微細粒子の除去ができていないというところが現状である。

【0007】従って本発明の目的は、上記洗浄プロセスにおいて、半導体ウェハの表面に付着した微細粒子の除去を効果的に行なう方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体ウェハ表面に付着した粒子を除去するための方法であって、洗浄液が供給される洗浄液槽内に半導体ウェハを浸漬する工程と、上記洗浄液内への上記半導体ウェハの浸漬の時点から所定の時間が経過した後に上記洗浄液内に超音波を供給する工程とを有する。

【0009】発明者らは、上記本発明の工程に従って、半導体ウェハを浸漬した洗浄液内における超音波の発生を、所定時間遅延させて開始させることによって、半導体ウェハ表面に付着した微細粒子の除去効率が格段に高まることを見出した。従来から、半導体ウェハ表面に付着した微細粒子は、超音波によるキャビテーション効果による物理的衝撃力により、該表面から離脱されるとされている。しかしながら、前段のHF混合液による洗浄工程では、半導体ウェハ表面のシリコン酸化膜をエッチングするため、該洗浄液槽から引き上げられた半導体ウ

エハ表面には、この薬液と共に、エッチングされたシリコン酸化膜がコロイド状（一種の微細粒子）に混在している。また、半導体ウェハのエッジ部、裏面部からも多くの微細粒子がはがれ落ち、それらも同様に上記薬液と共に混在している。このような半導体ウェハを本工程における洗浄液内に浸漬して超音波を照射した場合、これによって洗浄液中に生じる気泡（キャビテーション）の一部は、半導体ウェハ表面にその表面張力で滞在し、しかも上記微細粒子を取り込んでしまうという結果がもたらされる。従って、発明者らの考察によれば、本発明の工程に従い、最初超音波を発生させずに、半導体ウェハ表面のHF混合液の除去をある程度行い、所定の時間をおいて超音波を発生させれば、HF混合液中の微細粒子が気泡内に取り込まれる可能性が減り、効果的に微細粒子を除去可能になるものである。

【0010】好適な実施形態において、上記所定の時間は、20秒以上である。

【0011】また、上記所定の時間を、洗浄液槽内の洗浄液の置換率が0.4以上となる時（但し、単位容量の洗浄液槽内に同量の洗浄液を単位時間で供給した場合を1とする）とすることができる。

【0012】好適な実施形態において、上記半導体ウェハの洗浄時間は、600秒以上である。

【0013】好適な実施形態において、上記所定の超音波の供給時間は、400秒以上である。

【0014】更に、上記洗浄液を、超純水、又は水素添加超純水、より好ましくは、超純水に0.3～1.6ppmの水素を添加してなる水素添加超純水とすることが好ましい。

【0015】また、好ましくは、超音波を利用した半導体ウェハの洗浄工程が、半導体ウェハをフッ化水素を主体とする洗浄液で洗浄する工程の後に実施される。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、図示した一実施形態に基いて本発明を詳細に説明する。本発明に係る半導体ウェハ上の粒子を除去する方法は、前述した代表的な

半導体ウェハの洗浄プロセスにおける最終リンス工程で、好適に用いられる。図1は、本発明に係る最終リンス工程と、その前段のHF混合液による洗浄工程の各プロセスを概念的に示している。

【0017】複数枚の半導体ウェハ100は、任意のトレイ102に保持され、ここでは図示しない搬送クレーンによって、各洗浄プロセスを実施する洗浄液槽間を搬送される。上述した(1)～(4)の洗浄プロセスを経た半導体ウェハ100は、HF混合液による洗浄液槽104に導入され、1～5分間の洗浄を実施される。ここでは、主として半導体ウェハ表面の自然酸化膜の除去が達成される。HF混合液による洗浄工程での洗浄時間が経過すると、搬送クレーンが起動され、洗浄液槽104から半導体ウェハ100を引き上げ、次いで、本発明に係る最終リンス工程を実施する洗浄液槽106内にこれを搬入する。

【0018】最終リンス工程を実施する洗浄液槽106には、超純水(UPW)又は、0.3～1.6ppmの水素が添加された水素添加超純水(以下、水素水という)が入れられる(以下では、これらを総称して洗浄水ということがある)。洗浄水は、少なくとも半導体ウェハ100が洗浄液槽中にあるときは、図示しない供給手段により洗浄液槽106内に継続的に供給されている。洗浄液槽106には、超音波振動子108が備えられ、これにより洗浄液槽106内の洗浄水に、所定周波数の超音波が供給、すなわち照射される。本発明に係る本最終リンス工程の実施においては、洗浄液槽106内に半導体ウェハを搬入してから、所定の時間をおいて超音波の照射が開始される。この具体的な実施シーケンスについては後述する。本最終リンス工程においては、上記洗浄水により半導体ウェハ表面のHF混合液が洗い流されると共に、該混合液中に混入した微細粒子が効果的に除去される。

【0019】図2は、本発明に係る最終リンス工程を実施するための制御ブロック図を示している。超音波振動子210及び半導体ウェハの搬送クレーン214は、シーケンサ204からの制御信号に基づいて駆動制御される。シーケンサ204は、タイマー206を備えており、これはウェハ検出センサ202からの検出信号を受けて起動(セット)又は停止(リセット)される。ウェハ検出センサ202は、図1における洗浄液槽106の上部又は内部に設置され、半導体

ウェハ 1 0 0 が洗浄液槽 1 0 6 内に存在するか否かを検出する。

【0 0 2 0】シーケンサ 2 0 4 は、タイマー 2 0 6 で計測される時間を監視しており、それが予め設定された時間、すなわち所定の時間、照射時間及び洗浄時間に達したとき、それぞれ所定の制御信号を出力するよう構成される。ここで、上記所定の時間は、超音波の照射を開始させるタイミングを決定するもので、半導体ウェハ 1 0 0 が洗浄液槽 1 0 6 に搬入されてからの経過時間を規定する。好適な実施形態において、この所定の時間は、3 0 ～ 1 8 0 秒の範囲である。上記洗浄時間は、半導体ウェハ 1 0 0 を洗浄液槽 1 0 6 内に置く経過時間であり、好適な実施形態において、1 0 分（6 0 0 秒）程度である。上記照射時間は、洗浄液槽 1 0 6 内で超音波を照射している経過時間を決定するもので、最大照射時間は、（洗浄時間－所定の時間）として規定されるが、それ以下の時間を照射時間として設定することができる。これらの設定時間は、ユーザが任意に変更できる。例えば、上記所定の時間を 2 0 秒～ 1 8 0 秒の範囲としたり、上記洗浄時間を約 3 0 0 秒程度とすることもできる。シーケンサ 2 0 4 からの所定の制御信号は、発信回路 2 0 8 に与えられ、これにより超音波振動子 2 1 0 が励起され、洗浄液槽内には超音波が照射される。また、シーケンサ 2 0 4 は、搬送駆動部 2 1 2 に所定の制御信号を送出し、これによって搬送クレーン 2 1 4 が起動され、半導体ウェハ 1 0 0 が洗浄液槽 1 0 6 から搬出される。

【0 0 2 1】図 3 は、前記制御ブロックに示されたシーケンサにおける制御を示すフローチャートである。以下、図 2 及び本図に従って、本発明に係るシーケンサ 2 0 4 の制御について説明する。制御は、ウェハ検出センサ 2 0 2 が、洗浄液槽 1 0 6 への半導体ウェハ 1 0 0 の搬入を検出したことにより開始される。すなわち、搬送クレーン 2 1 4 により半導体ウェハ 1 0 0 が、最終リンス工程を実施する洗浄液槽 1 0 6 に搬入されると、ウェハ検出センサ 2 0 2 はこれを検知し、シーケンサ 2 0 4 に検出信号を送出する（3 0 2）。シーケンサ 2 0 4 が、この検出信号を入力すると、タイマー 2 0 6 がセットされ、時間の計測が開始される（3 0 4）。シーケンサ 2 0 4 は、タイマー 2 0 6 で計測される時間を監視しており、予め設定された上述の所定の時間になるまで、制御信号を送出することなく、待機状態を維持する。従って、最終リンス工程は、上記所定の時間が経

過するまでは、超音波を照射することなく、洗浄水の供給のみによって実施される。この過程で、各半導体ウェハ100表面のHF混合液が洗い流される。

【0022】タイマー206が設定した所定の時間を計測し、シーケンサ204がこれを感じ取ると(306)、シーケンサ204は、発信回路208に対し、超音波の照射を開始させる信号を出力する(308)。発信回路208は、これを受けて洗浄液槽に設置した超音波振動子210を励起させる。これによって、洗浄液槽106内には超音波が照射され、そのキャビテーション効果に基づく物理的衝撃力により、半導体ウェハ100表面の微細粒子の除去が促進される。

【0023】次に、予め設定した照射時間が経過したことをシーケンサ204が感知すると(310)、シーケンサ204は、発信回路208に対し、超音波の照射を終了させる信号を出力する(312)。発信回路208は、これを受けて超音波振動子210による励起を終了させる。一方、照射時間の設定がなされていないか又は設定した照射時間が経過する前に、予め設定した照射時間が経過すると、シーケンサ204はこれを感じ取(314)、搬送駆動部212に対し、半導体ウェハ100を洗浄液槽106から搬出させる制御信号を出力する(316)。搬送駆動部212は、これを受けて搬送クレーン214を起動し、洗浄液槽106から半導体ウェハ100を搬出する。搬送クレーン214の起動により半導体ウェハ100が洗浄液槽106から正常に搬出されると、ウェハ検出センサ202はこれを検出し、シーケンサ204に通知する(318)。シーケンサ204は、この検出信号を受けて、発信回路208に対し、超音波の照射を終了させる信号を出力する(320)。発信回路208は、これを受けて超音波振動子210による励起を終了させる。次いで、シーケンサ204は、タイマーをリセットして(322)、次の半導体ウェハが洗浄液槽106に搬入されるまで、待機状態となる。以上により、一連の最終リンス工程で実行される制御が終了する。

【0024】

【実施例】発明者らは、本発明による効果及び最適な所定の時間を検証するために実験を行った。最初の実験は、シリコンベアウェハ(初期状態の微細粒子残

留率は、5個／6インチウェハ以下。)に、HF混合液(FPM: 0.5wt%HF、0.5wt% H_2O_2 混合液)で10分間洗浄を行なったのち、従来の方法及び本発明による方法で最終リンス工程を10分間実施し、それぞれ残留した微細粒子数を測定した。すなわち、最終リンス工程として、以下を行なった。

【0025】

従来例1：超音波を照射せずに超純水で洗浄を行なった場合

従来例2：最初から超音波を照射して超純水で洗浄を行なった場合

従来例3：最初から超音波を照射して水素水(NH_4OH (水酸化アンモニウム)を不添加のもの)で洗浄を行なった場合

従来例4：最初から超音波を照射して水素水(NH_4OH を添加したもの)で洗浄を行なった場合

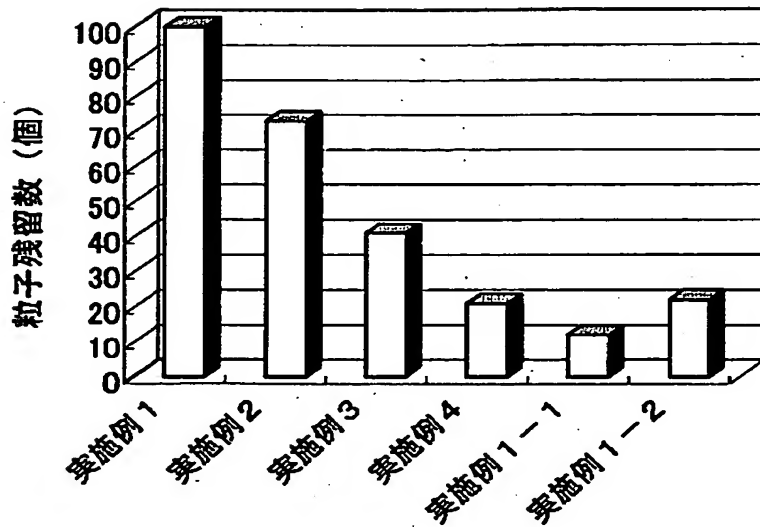
実施例1-1：本発明に従い、120秒の所定の時間をおいてから超音波を照射し水素水(NH_4OH を不添加のもの)で洗浄を行なった場合

実施例1-2：同じく120秒の所定の時間をおいてから超音波を照射し水素水(NH_4OH を添加したもの)で洗浄を行なった場合

【0026】各最終リンス工程では、洗浄液を15.0l/minの供給量で、18.24リットルの洗浄液槽内に供給した。超音波の出力は、1.0MHz、4.1W/cm²とし、また、残留粒子の測定は、0.2μm以上のものを対象に、レーザー散乱式パーティクルカウンタで行なった。これらの結果を下記グラフに示す。

【0027】

【表 1】

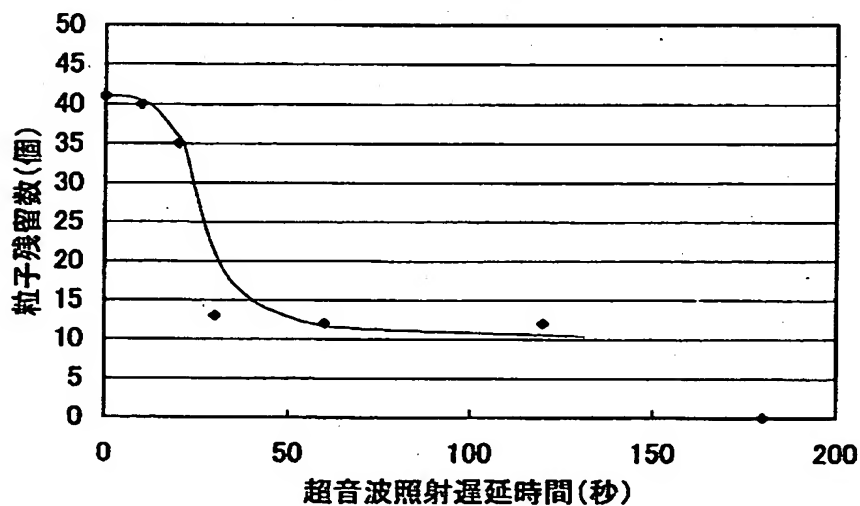


【0028】以上の結果より、最終リンス工程において一定の所定の時間をおいてから超音波を照射した場合、半導体ウェハ表面に付着した微細粒子の除去率が著しく向上することが確認された。

【0029】次に、同様の実験条件（実施例 1-1）で、今度は、超音波の照射を開始する迄の所定の時間を、0 秒～180 秒まで変化させ、所定の時間に対する微細粒子の除去率の影響を測定した。これらの結果を下記グラフに示す。

【0030】

【表 2】

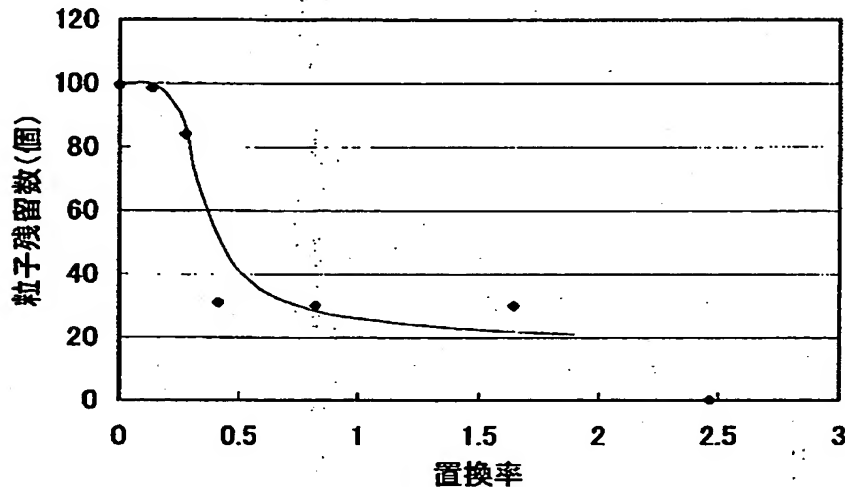


【0031】また、上記グラフの示す値を、洗浄液槽に対する洗浄液の置換率でプロットした結果を以下に示す。これは、単位容量（リットル）の洗浄液槽

内に同量の洗浄液を単位時間（分）で供給した場合を1として、上記グラフの結果を換算したものである。

【0032】

【表 3】



【0033】以上の結果より、微小粒子を効果的に除去するためには、所定の時間を、20～30秒以上、又は洗浄液槽に対する洗浄液の置換率が0.4以上となるときとするのが好ましいことが確認された。なお、表1～表3における粒子残留数は、6インチ半導体ウェハにおける測定結果である。

【0034】以上、本発明の一実施形態を図面に沿って説明した。しかしながら本発明は上記実施形態に示した事項に限定されず、特許請求の範囲の記載に基づいてその変更、改良等が可能であることは明らかである。

【0035】

【発明の効果】以上の如く本発明によれば、半導体ウェハの洗浄において、超音波の発生を所定時間遅らせるだけで、半導体ウェハ表面に付着した微細粒子の除去率が格段に改善されることが明らかにされた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る最終リンス工程と、その前段のHF混合液による洗浄工程の各プロセスを概念的に示した図である。

【図2】本発明に係る最終リンス工程を実施するための制御ブロック図である。

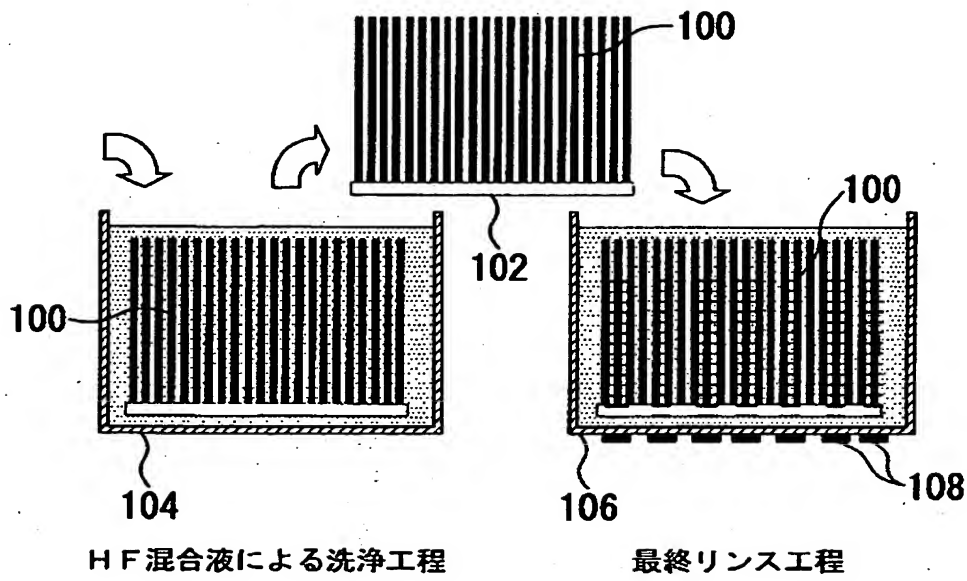
【図 3】制御ブロックに示されたシーケンサにおける制御を示すフローチャートである。

【符号の説明】

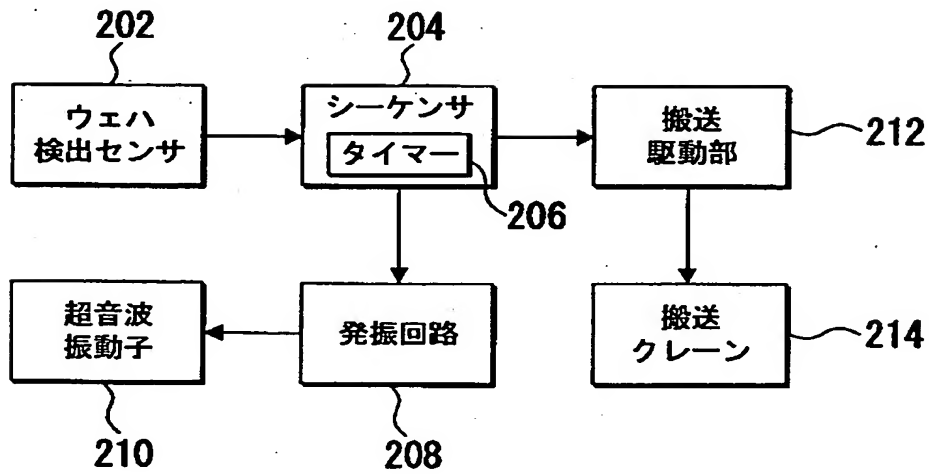
- 1 0 0 半導体ウェハ
- 1 0 2 トレイ
- 1 0 4、1 0 6 洗浄液槽
- 1 0 8 超音波振動子
- 2 0 2 ウェハ検出センサ
- 2 0 4 シーケンサ
- 2 0 6 タイマー
- 2 0 8 発信回路
- 2 1 0 超音波振動子
- 2 1 2 搬送駆動部
- 2 1 4 搬送クレーン

【書類名】 図面

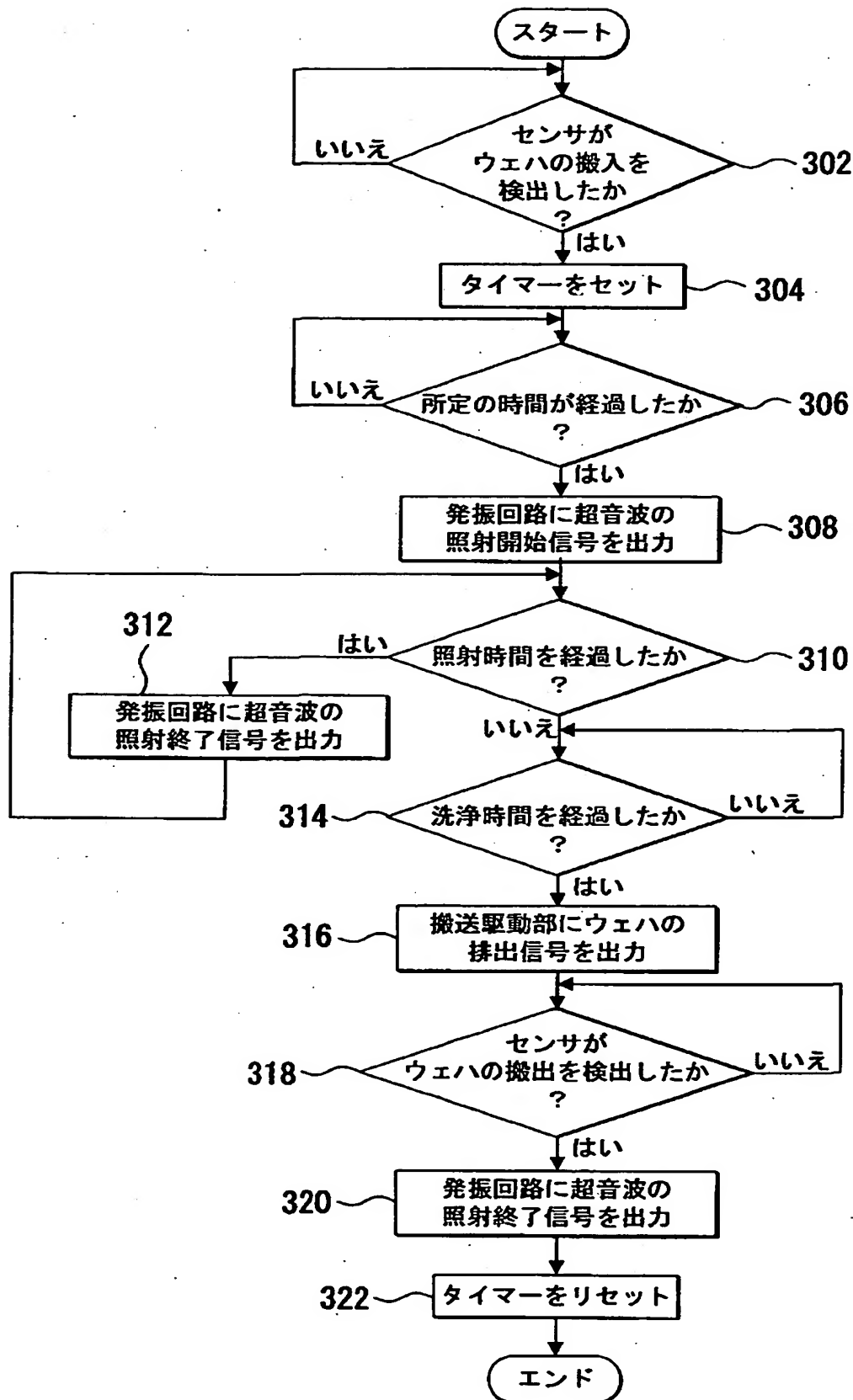
【図1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体ウェハの洗浄プロセスにおいて、半導体ウェハ表面に付着した微細粒子を効果的に除去する。

【解決手段】 HF 混合液による半導体ウェハの洗浄後に実施する、超純水又は水素水による最終リンス工程において、所定の時間（好ましくは20～30秒以上）をおいてから洗浄液内に超音波を照射する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-032017
受付番号	50100176622
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成13年 2月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成13年 2月 8日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390020248]

1. 変更年月日 1999年11月19日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿六丁目24番1号

氏 名 日本テキサス・インスツルメンツ株式会社